Aus dem mineralogischen Institut der Universität Breslau.

Analyse und chemische Zusammensetzung der Fahlerze

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der hohen

philosophischen Fakultät der kgl. Universität Breslau

eingereicht

und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht von

Alfons Kretschmer

aus Preiland

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Mittwoch, den 13. Juli 1910, Mittags 12 Uhr

im Musiksaale der Universität:

Vortrag:

„Über flüssige Krystalle“

und

Promotion

Leipzig

Wilhelm Engelmann

1910

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät der Universität Breslau.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Hintze.

Das examen rigorosum hat am 25. Mai 1910 stattgefunden.

Sonderabdruck aus:
»Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie.« XLVIII. Bd., Heft 5.

Meinem Vater

und

dem Andenken meiner Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543115_0069

Analyse und chemische Zusammensetzung der Fahlerze.

Von

A. Kretschmer in Breslau.

(Mit 1 Textfigur.)

I. Teil. Die Fahlerzformeln und ihre Grundlagen.

1. Die verschiedenen Auffassungen.

Heinrich Rose stellte in seiner vorbildlichen Arbeit über die natürlichen Sulfosalze (Poggend. Annalen 1829, **15**, 580) die Fahlerzformel $(Cu_2, Ag_2, Zn, Fe)_4(Sb, As)_2S_7$ auf, die bis zum heutigen Tage fast allgemein beibehalten wird, obwohl man öfters Bedenken dagegen erhoben und versucht hat, die chemische Zusammensetzung der Fahlerze anders zu formulieren. Petersen sah sich auf Grund neuer und älterer ausgewählter Analysen (N. Jahrb. f. Min. usw. 1870, 455) veranlaßt, der Formel $(Cu_2, Zn)_3(Sb, As)_2S_6$ »zur allgemeinen Bezeichnung des Fahlerztypus unbedingt den Vorzug zu geben.« Fünf sehr sorgfältige, mit dem Preise der königlich ungarischen naturwissenschaftlichen Gesellschaft gekrönte Analysen von K. Hidegh (Tscherm. Mitt. 1880, N. F. **2**, 350) regten Kenngott zu seinen umfangreichen Berechnungen »Über die Fahlerzformel« an (N. Jahrb. f. Min. 1881, **2**, 245) und führten ihn zu dem Ergebnis, daß in den Fahlerzen isomorphe Mischungen der Verbindungen $(Cu_2, Ag_2)_4(Sb, As)_2S_7$ und $(Fe, Zn)_3(Sb, As)_2S_6$ vorlägen. Nach langem Festhalten an Rose's Formel gelangte Rammelsberg (Mineralch. 1886, 95) ebenfalls durch zahlreiche Berechnungen zu der Formulierung: $(Cu_2, Ag_2, Fe, Zn)_4(Sb, As)_2S_7$ und $(Cu_2, Ag_2, Fe, Zn)_3(Sb, As)_2S_6$ und deren Mischungen. Aus zwei trefflich übereinstimmenden Analysen von Fraatz berechnete Hampe (Chemik.-Zeitg. 1893, 1691) die empirische Formel $(Cu_2, Ag_2, Fe, Zn)_7(Sb, As)_4S_{13}$ in Übereinstimmung mit Rammelsberg, oder, wenn er Kupfer und Silber als »Monosulfide« annahm, »$(Cu_2, Ag_2, Fe, Zn)_{12}Sb_4S_{13}$«, die nach Luedecke (Min. d. Harzes 1896, 165) als morphotropes Gemisch von Sulfantimonit und Sulfantimoniat aufgefaßt wer-

den kann, entsprechend »$3\,[(Cu_2, Ag_2, Fe, Zn)_3\,Sb\,S_3] + (Cu_2, Ag_2, Fe, Zn)_3\,Sb\,S_4$«. Zu dieser Auffassung ist zu bemerken, einmal, daß es ein Silbermonosulfid nicht gibt, zweitens, daß ein Kupfermonosulfid hier eben nicht angenommen werden darf, weil schon von H. Rose und seitdem immer wieder, insbesondere auch durch die Fraatz'schen Analysen selbst, in den Fahlerzen die gewöhnlichen Schwefelungsstufen der Metalle nachgewiesen worden sind, und endlich, daß Sulfantimonit und Sulfantimoniat chemisch richtig $(Cu_2, Zn)_3\,Sb_2\,S_6$ und $(Cu_2, Zn)_3\,Sb_2\,S_8$ zu schreiben wären. Tschermak (Mineralogie 1894, 364) zerlegt die empirische Formel der besten Analysen $Cu_{10}\,Zn_2\,Sb_4\,S_{13}$ in die isomorphen Componenten $Cu_3\,Sb\,S_3$ und $Cu\,Zn_2\,Sb\,S_4$, die den Rotgiltigerzen und dem Stefanit, bezw. Geokronit entsprechen sollen. Endlich leiteten Prior und Spencer (Min. Soc. London 1899, **12**, 193) aus fünf neuen Analysen Prior's die Formel $Cu_6\,Sb_2\,S_6 + x\,Zn_6\,Sb_2\,S_9$ ab.

2. Analysenberechnungen.

Da die Mineralchemiker Penfield's Forderung (diese Zeitschr. 1900, **33**, 529) mit jeder Analyse zugleich auch die »nicht abgerundeten« Atomverhältniszahlen zu veröffentlichen nur selten erfüllt haben, so schien es zunächst geboten, die vorhandenen Analysen durchzurechnen, um auf diese Weise vielleicht Aufschluß über die Berechtigung der verschiedenen Formeln zu erlangen. Diese Aufgabe wurde wesentlich erleichtert durch das vollständige Verzeichnis der Fahlerzanalysen in C. Hintze's »Handbuch der Mineralogie« (19. Liefg. 1901, 1110—1119). Mit den Formeln von H. Rose oder Petersen und Rammelsberg stimmt eine Analyse überein, wenn sich die Summe der zweiwertigen und die halbe Summe der einwertigen Metallatome zusammengenommen wie 4 : 2 oder wie 3 : 2 verhält (Fall I). Die Formeln von Tschermak und Prior-Spencer kommen darin überein, daß sich die Summe der ein- und zweiwertigen Metallatome zu derjenigen der dreiwertigen wie 6 : 2 verhält (Fall III).

Für Kenngott's Formel war eine besondere Zahl zu berechnen, die man erhält, wenn man von vornherein $(Zn, Fe)_3\,Sb_2\,S_6$ subtrahiert und dann das Kupfer durch den Rest des Antimons dividiert (Fall II). Bei den Analysen 23—24, 48—50 und 109—112, die sehr nahe übereinstimmen (cf. Hintze, l. c.), habe ich die durchschnittlichen Procentzahlen angewandt. Die nach 1901 veröffentlichten Analysen bilden den Schluß der Tabelle. Alle berechneten Verhältniszahlen beziehen sich auf Antimon + Arsen = 2,00. Als Atomgewichte dienten diejenigen der internationalen Atomgewichtstabelle von 1908.

		Cu	Ag	Zn	Fe	Sb	As	S	incl.	I.	II.	III.	S gefunden	S berechnet
1	Markirch. H. Rose,	40,60	0,60	3,69	4,66	12,46	10,19	26,83	0,41 SiO_2					
	Pogg. Ann. 1829, **15**, 577.	6383	56	564	834	1036	1359	8362		3,9	4,4	6,5	7,0	6,9
2	Desgl. Berthier,	39,20	1,00	—	4,50	4,50	25,00	22,80						
	Ann. min. 1825, **11**, 121.	6164	93	—	805	372	3333	7112		2,9	2,9	5,2	5,4	5,9
3	Wolfach. Klaproth,	25,50	18,25	—	7,00	27,00	—	25,50						
	Beitr. 1807, **4**, 73.	4009	1229	—	1252	2246	—	7954		3,4	3,7	5,8	7,1	6,5
4	Desgl. H. Rose,	25,23	17,71	3,10	3,72	26,63	—	23,52						
	Pogg. Ann. 1829, **15**, 579.	3967	1640	474	665	2241	—	7336		3,5	7,4	6,0	6,6	6,5
5	Desgl. Prior, Min. Soc. Lond.	30,56	15,26	—	3,51	27,73	—	23,15	0,05 Pb					
	1899, **12**, Nr. 56, 202.	4805	1414	—	628	2304	—	7221	2	3,1	3,3	5,9	6,3	6,2
6	Schapbach. Mutschler bei Hilger,	40,20	0,90	3,00	4,20	17,00	11,20	23,00	0,40 Bi					
	Ann. Chem. Pharm. **185**, 205.	6321	83	457	761	1414	1493	7174	19	2,8	3,0	5,2	4,9	6,0
7	Freudenstadt. Hilger,	33,83	1,37	—	6,40	14,72	6,98	26,40	4,21 Co, 4,55 Bi					
	Pogg. Ann. 1865, **124**, 500.	5319	127	—	1145	1233	931	8228	714 266	3,8	4,6	6,0	6,8	6,8
8	Neubulach. Senfter bei Petersen,	41,43	—	3,82	3,74	4,28	13,53	24,85	1,52 Pb, 6,33 Bi					
	N. Jahrb. f. Min. 1870, 464.	6514	—	584	669	356	1806	7751	73 304	3,7	4,1	6,4	6,3	6,7
9	Moschel-Landsberg. Oellacher bei	32,19	—	0,10	1,41	23,45	0,31	21,90	17,32 Hg, 0,23 Co, 1,57 Bi					
	Sandberger, N. Jahrb. 1865, 595.	5061	—	15	252	1951	41	6831	866 39 75	3,6	3,9	6,0	6,6	6,6
10	Kahl. Mutschler bei Sandberger,	36,60	0,50	4,50	3,60	24,90	2,60	25,90	0,50 Co					
	N. Jahrb. f. Min. 1877, 275.	5707	46	688	644	2072	347	8079	85	3,5	3,9	5,9	6,7	6,6
11	Sommerkahl. Petersen,	46,66	—	0,88	3,03	—	20,63	27,45	0,30 Co, 0,98 Bi					
	N. Jahrb. f. Min. 1881, **1**, 262.	7336	—	135	542	—	2751	8562	51 47	3,1	3,2	5,8	6,1	6,1
12	Kaulsdorf. Hilger,	32,04	0,22	3,84	4,85	15,05	10,91	28,34	0,43 Pb, 2,95 Co, 1,83 Bi					
	Pogg. Ann. 1865, **124**, 500.	5035	20	587	868	1252	1359	8839	21 500 89	3,3	2,0	5,2	6,5	6,3
13	Mornshausen. Sandmann, Ann.	38,17	0,62	6,28	1,59	25,65	1,65	24,61						
	Chem. Pharm. 1854, **89**, 364.	6000	57	960	284	2134	220	7676		3,6	4,0	6,0	6,5	6,6
14	Dillenburg. H. Rose,	38,42	0,83	6,85	1,52	25,27	2,26	25,03						
	Pogg. Ann. 1829, **15**, 578.	6041	77	1047	272	2102	301	7807		3,6	4,0	6,2	6,5	6,6
15	Horhausen. Prior, Min. Soc. Lond.	41,55	—	2,63	1,02	28,32	—	24,33	0,62 Pb, 0,83 Bi					
	1899, **12**, Nr. 56, 200.	6533	—	402	182	2356	—	7589	29 39	3,2	3,3	6,0	6,3	6,2
16	Müsen. Hengstenberg bei Ram-	36,09	0,15	2,92	6,33	26,80	0,71	25,85	0,15 Pb, 0,92 Mn					
	melsberg, Mineralch. 1875, 107.	5675	14	447	1132	2229	95	8063	7 167	3,9	4,9	6,4	6,9	6,9
17	Stahlberg bei Müsen. Sandmann	38,41	0,69	6,50	2,29	19,71	4,98	25,52	0,36 SiO_2					
	wie bei Nr. 13.	6039	64	994	409	1639	664	7960		3,9	4,4	6,5	6,9	6,9

18	Schwabengrube bei Müsen. Rammelsberg, Mineralch. 1875, 107.	39,88 6270	0,60 56	3,50 535	3,43 614	19,15 1593	4,93 657	25,46 7941	1,64 (*Ni*, *Co*) 278	4,1	4,9	6,9	7,1	7,1
19	Landskrone. Aldendorf bei Rammelsberg, ebenda.	38,78 6097	1,13 105	3,78 579	3,30 590	25,86 2151	1,56 208	24,59 7670		3,6	3,9	6,3	6,7	6,6
20	Rammelsberg. Kerl, Berg- und Hüttenm. Zeitg. 1853, 20.	37,95 5967	0,67 62	2,52 385	2,24 401	28,78 2394	— —	25,82 8054		3,2	3,2	5,7	6,7	6,2
21	Clausthal. Sander b. Rammelsberg, Mineralch. 1. Suppl. 1843, 51.	35,70 5613	8,90 825	— —	4,50 805	26,80 2230	— —	24,10 7517	0,90 *Pb* 43	3,6	3,9	6,5	6,7	6,6
22	Desgl. »Rosenhöfer Zug«. Schindling, N. Jahrb. 1856, 335.	33,15 5212	5,14 476	5,77 882	2,73 488	28,52 2373	— —	25,65 8001		3,6	3,9	5,9	6,7	6,6
23-24	Desgl. Fraatz bei Hampe, Chemiker-Zeitg. 1893, **17**, 1691.	35,65 5605	3,36 311	5,29 809	2,36 422	28,63 2382	— —	24,72 7711		3,5	3,8	6,0	6,6	6,5
25	Desgl. »Silbersegen«. Kuhlemann, Ztschr. ges. Naturw. 1856, **8**, 500.	34,59 5439	3,18 294	3,43 524	6,23 1114	27,64 2210	— —	25,54 7967		4,1	5,0	6,7	7,2	7,1
26	Desgl. »Zilla«. Klaproth, Beitr. 1807, **4**, 71.	37,50 5896	3,00 278	— —	6,50 1163	29,00 2412	— —	21,50 6706		3,4	3,6	5,9	5,4	6,4
27	Desgl. »Zilla«. H. Rose, Pogg. Ann. 1829, **15**, 578.	34,48 5736	4,97 460	5,55 849	2,27 406	28,24 2349	— —	24,73 7714		3,7	4,1	6,3	6,6	6,7
28	Andreasberg. Kuhlemann, wie bei Nr. 25.	37,18 5846	1,58 146	5,00 763	3,94 705	27,38 2278	0,67 89	25,22 7867		3,5	4,3	6,3	6,6	6,8
29	Desgl. »Andreaskreuz«. Jordan, Journ. f. pr. Chem. 1837, **9**, 92.	39,39 6193	1,19 110	— —	1,55 277	31,75 2641	1,54 205	24,58 7667		2,4	2,8	4,6	5,4	5,4
30	Meiseberg. Rammelsberg, Pogg. Ann. 1849, **77**, 247.	30,47 4791	10,48 971	3,39 518	3,52 629	26,56 2209	— —	24,80 7735	0,78 *Pb* 37	3,7	4,1	6,3	7,0	6,7
31	Tannhöfer Gesenk. Ders. Ebenda.	31,53 4957	7,27 674	3,25 497	4,36 779	26,44 2199	— —	24,22 7554		3,7	4,3	6,3	6,9	6,7
32	Desgl. Ders. Ebenda.	32,46 5104	7,55 699	3,00 459	4,19 749	25,74 2141	— —	24,69 7701		3,8	4,3	6,5	7,2	6,8
33	Kamsdorf. Amelung b. Rammelsberg, Min. Ch. 2. Suppl. 1845, 51.	38,78 6098	— —	3,59 548	5,03 899	28,87 2402	— —	23,73 7402		3,7	4,2	6,3	6,2	6,7
34	Gersdorf. H. Rose, Pogg. Ann. 1829, **15**, 577.	38,63 6074	2,37 219	2,76 422	4,89 875	16,52 1374	7,21 961	26,33 8213		3,8	4,3	6,5	7,0	6,8
35	Freiberg (Junge hohe Birke). Klaproth, Beitr. 1807, **4**, 47.	41,00 6446	0,40 37	— —	22,50 4025	— —	24,10 3213	10,00 3119		4,5	12,3	6,5	1,9	7,5
36	Desgl. (Kröner). Ders. Ebenda.	48,00 7547	0,50 46	— —	25,50 4561	— —	14,00 1867	10,00 3119		8,9	—	13,0	3,3	11,9
37	Desgl. (Prophet Jonas). Ders. Ebenda.	42,50 6682	0,90 83	— —	27,50 4919	1,50 124	15,60 2080	10,00 3119		7,5	—	10,6	2,8	10,5

		Cu	*Ag*	*Zn*	*Fe*	*Sb*	*As*	*S*	incl.	I.	II.	III.	*S* gefunden	*S* berechnet
38	Freiberg (Prophet Jonas). Plattner,	41,07	—	8,89	2,22	—	18,88	28,11	0,34 *Pb*					
	Pogg. Ann. 1846, **67**, 422.	6457	—	1359	398	—	2547	8768	16	4,0	4,8	6,5	6,9	7,0
39	Desgl. Wandesleben, Chem.	42,02	0,06	1,89	8,41	17,40	2,40	27,27						
	Jahresber. 1854, 814.	6607	5	289	1504	1448	320	8505		5,7	11,6	9,5	9,6	8,8
40	Desgl. (Weißgiltig, Hab Acht).	14,81	31,29	0,99	5,98	24,63	—	21,17						
	H. Rose, Pogg. Ann. 1829, **15**, 579.	2328	2899	151	1069	2049	—	6603		3,7	4,2	6,3	6,4	6,7
41	Annaberg. Klaproth, Beitr.	40,25	0,30	—	13,50	23,00	0,75	18,50						
	1807, **4**, 67.	6329	27	—	2415	1913	100	5770		5,7	15,9	8,7	5,7	8,6
42	Kupferberg. Websky, Zeitschr.	52,30	0,54	—	0,79	1,42	16,78	26,50						
	d. geol. Ges. 1871, **23**, 489.	8223	50	—	141	118	2237	8266		3,6	6,6	7,1	7,0	6,6
43	Gaablau. Krieg bei Rammelsberg,	34,34	5,33	3,52	5,37	26,79	—	25,08						
	Mineralch. 1875, 105.	5399	494	538	961	2229	—	7823		4,0	4,8	6,6	7,0	7,0
44	Přibram. Mann bei Babanek,	10,80	26,10	2,00	2,40	23,00	—	24,90	10,80 *Pb*					
	Tscherm. Mitt. N. F. **6**, 85.	1698	2418	306	429	1913	—	7767	522	3,5	3,8	5,5	8,1	6,5
45	Kremnitz. Klaproth, Beitr. 1795,	31,36	14,77	—	3,30	34,09	—	11,50	0,30 Al_2O_3					
	1, 180.	4931	1359	—	590	2836	—	3587		2,6	2,6	5,6	2,5	5,6
46	Herrengrund. Hidegh, Tscherm.	39,81	0,05	1,44	4,75	22,82	4,75	25,75						
	Mitt. N. F. **2**, 356.	6259	4	220	849	1898	633	8032		3,3	3,4	5,8	6,3	6,3
47	Kotterbach. Scheidhauer, Pogg.	37,54	—	1,07	5,21	19,34	4,23	24,74	7,87 *Hg*					
	Ann. 1843, **58**, 161.	5903	—	164	932	1609	564	7716	393	4,1	5,0	6,8	7,1	7,0
48-50	Desgl. G. vom Rath, Pogg. Ann.	35,33	—	0,69	0,87	19,34	2,94	22,53	17,27 *Hg*, 0,21 *Pb*, 0,81 *Bi*					
	1855, **96**, 322.	5555	—	105	135	1609	392	7026	863 10 38	3,8	4,4	6,6	6,9	6,8
51	Desgl. v. Hauer, Jahrb. d. geol.	36,59	0,11	—	7,11	26,70	—	25,90	3,07 *Hg*					
	Reichsanst. 1852, **3**, 98.	5753	10	—	1272	2221	—	8079	153	3,9	4,5	6,5	7,3	6,9
52	Poracs (Andrei Berghandlung).	34,23	0,11	—	9,46	33,33	—	19,38	3,57 *Hg*					
	Ders. Ebenda.	5382	9	—	1690	2773	—	6045	178	3,3	3,5	5,2	4,4	6,3
53	Desgl. (Gustav Friederici). Ders.	30,58	0,09	—	1,46	25,48	—	24,37	16,69 *Hg*					
	Ebenda.	4808	8	—	261	2119	—	7601	834	3,3	3,5	5,6	7,2	6,3
54	Desgl. (H. Geist Transaction).	32,80	0,07	—	5,85	30,18	—	24,89	5,57 *Hg*					
	Ders. Ebenda.	5157	6	—	1046	2511	—	7764	279	3,1	3,2	5,2	6,2	6,1
55	Desgl. (Rothbauer Stollen). Ders.	39,04	0,12	—	7,38	31,56	—	22,00	0,52 *Hg*					
	Ebenda.	6138	11	—	1322	2626	—	6862	26	3,4	3,6	5,8	5,2	6,4
56	Desgl. Klaproth, Beitr. 1807, **4**,	39,00	—	—	7,50	19,50	—	26,00	6,25 *Hg*					
	65.	6132	—	—	1342	1622	—	8109	312	5,8	11,8	9,6	10,0	8,8

57	Desgl. Löwe, Berg- u. Hüttenm.	38,80	—	1,20	5,39	19,29	4,27	24,16	6,69 *Hg*						
	Jahrb. **13**, 24.	6401	—	183	964	1605	569	7536	334		4,2	5,1	6,9	6,9	7,2
58	Kapnik. Klaproth, Beitr. 1807, **4**,	37,75	0,25	5,00	3,25	22,00	—	28,00							
	56.	5935	23	764	599	1830	—	8734			4,7	6,4	8,0	9,5	7,7
59	Desgl. H. Rose, Pogg. Ann. 1829,	37,98	0,62	7,29	0,86	23,94	2,88	25,77							
	15, 577.	5971	57	1114	154	1992	384	8038			3,6	4,0	6,1	6,8	6,6
60	Desgl. Hidegh, Tscherm. Mitt.	37,83	1,32	7,25	0,94	24,21	2,88	25,31							
	N. F. **2**, 353.	5948	122	1108	168	2014	384	7895			3,6	4,0	6,1	6,5	6,6
61	Desgl. Ders. Ebenda **2**, 354.	32,59	6,76	5,77	0,90	25,63	1,08	24,25	0,83 *Mn*						
		5124	626	882	161	2132	144	7564	151		3,6	3,7	6,1	6,6	6,6
62	Scáscka. Ders. Ebenda **2**, 355.	53,60	0,08	—	0,39	0,10	19,11	25,98							
		8427	7	—	69	8	2548	8404			3,3	3,8	6,7	6,4	6,4
63	Botés. Loczka, diese Zeitschr.	37,22	1,51	6,59	0,80	26,61	0,38	25,16	0,33 *Pb*, 0,69 *Mn*						
	34, 86.	5852	139	1007	143	2214	50	7848	16 125		3,3	4,3	6,3	6,9	6,8
64	Nagyág. Hidegh, Tscherm. Mitt.	39,75	0,29	5,55	1,77	11,35	12,07	26,52	1,23 *Mn*						
	2, 355.	6250	27	848	317	944	1609	8272	223		3,5	3,9	6,0	6,5	6,5
65	Schwaz. Weidenbusch, Pogg.	34,57	—	1,34	2,24	21,35	—	22,96	15,57 *Hg*, 0,88 Gangart						
	Ann. 1849, **76**, 86.	5435	—	204	401	1777	—	7162	779		4,6	6,3	7,6	8,1	7,6
66	Desgl. Peltzer, Ann. Chem. Pharm.	42,46	0,55	2,81	4,41	16,85	6,65	25,65							
	1863, **126**, 340.	6678	50	429	788	1402	887	8001			4,0	4,5	6,9	7,0	7,0
67	Desgl. Ders. Ebenda.	38,16	—	4,51	3,38	20,86	6,39	26,65	0,25 *Hg*						
		6000	—	690	604	1735	852	8313	12		3,4	3,6	5,6	6,4	6,4
68	Brixlegg. Untschj, Mitt. d.	39,37	—	4,43	3,26	20,44	6,96	25,59							
	naturw. Ver. Steierm. 1872, 60.	6190	—	677	583	1700	928	7982			3,3	3,5	5,7	6,1	6,2
69	Desgl. Becke, Tscherm. Mitt.	40,84	0,23	6,26	1,44	15,80	8,50	26,55							
	1877, 274.	6421	21	957	258	1314	1133	8281			3,6	3,9	6,3	6,8	6,6
70	Gand. Löwe wie bei Nr. 57.	35,12	—	0,62	2,05	22,21	—	22,41	17,39 *Hg*						
		5522	—	95	367	1848	—	6990	879		4,4	5,8	7,4	7,6	7,4
71	Serfaus. Oellacher b. Sandberger,	33,31	—	3,72	7,04	25,49	—	28,14	0,10 *Co*, 1,24 *Hg*, 0,12 *Bi*						
	N. Jahrb. 1865, 596.	5237	—	569	1254	2120	—	8777	17 62 6		4,3	6,0	6,7	8,3	7,3
72	Binnenthal. Uhrlaub, Pogg. Ann.	37,74	1,23	—	0,82	—	30,06	27,55	2,75 *Pb*						
	1855, **94**, 120.	5934	113	—	128	—	4080	8593	133		1,6	1,5	3,1	4,2	4,6
73	Desgl. Stockar-Escher b. Kenngott,	46,24	1,91	—	—	—	18,98	32,73							
	Übers. min. Forsch. 1856, 175.	7270	176	—	—	—	2531	10209			3,0	3,0	5,9	8,1	6,0
74	Desgl. Mac Ivor, Chem. News	46,05	2,43	—	—	—	18,79	32,46							
	1874, **30**, 103.	7241	225	—	—	—	2505	10125			3,0	3,0	5,9	8,1	6,0
75	Desgl. Prior, Min. Soc. Lond.	49,83	1,87	—	1,11	—	19,04	27,60	0,17 *Pb*						
	1899, **12**, 191.	7834	173	—	199	—	2539	8609	8		3,3	3,3	6,5	6,8	6,4

		Cu	Ag	Zn	Fe	Sb	As	S	incl.	I.	II.	III.	S gefunden	S berechnet
76	Binnenthal. Prior, Min. Soc. Lond.	44,12	4,77	—	3,68	—	20,49	26,94						
	1899, **12**, 191.	6905	442	—	658	—	2732	8403		3,2	3,2	5,9	6,2	6,2
77	Außerberg. Fellenberg, Naturf.	38,17	0,96	5,14	2,76	15,58	11,49	24,97	0,38*Pb*, 0,58*Bi*					
	Ges. Bern 1864, 178.	6001	89	781	494	1296	1532	7789	18 28	3,0	3,1	5,2	5,5	6,0
78	Annivierthal. Brauns, ebenda	35,57	—	2,01	3,85	8,80	10,96	23,75	4,94*Bi*					
	1854, 57.	5592	—	307	688	732	1461	7408	237	3,1	3,2	5,4	6,1	6,1
79	Cremenz. Brauns bei Petersen,	37,52	0,04	—	6,51	2,19	11,44	29,10	1,20*Co*, 13,07*Bi*					
	N. Jahrb. f. Min. 1870, 590.	5899	3	—	1164	182	1525	9076	204 626	3,7	4,1	6,3	7,8	6,7
80	M. Avanza. v. Lill, Berg- u. Hüt-	35,64	0,18	8,19	0,80	28,07	—	24,74	2,67*Hg*					
	tenm. Jahrb. **13**, 24.	5604	16	1237	143	2335	—	7717	133	3,7	5,0	6,1	6,6	6,7
81	Valle del Frigido. Bechi b. d'Achi-	30,10	—	—	13,08	29,61	—	27,01						
	ardi, Min. Tosc. 1873, **2**, 342.	4732	—	—	2519	2463	—	8425		4,0	6,0	5,9	6,8	7,0
82	Desgl. Funaro bei d'Achiardi,	19,32	0,04	—	12,67	25,59	—	29,60	7,55*Ni*					
	Soc. Tosc. sc. nat. 1881, 171.	3038	3	—	2265	2129	—	9232	1286	4,7	—	6,2	8,7	7,8
83	Val di Castello. Kersten, Pogg.	35,80	0,33	6,05	1,89	27,47	—	24,17	2,70*Hg*					
	Ann. 1843, **59**, 131.	5584	31	925	338	2285	—	7538	135	3,7	4,1	6,1	6,6	6,7
84	Desgl. Bechi, Am. Journ. Sci.	37,27	0,45	6,23	1,64	26,52	—	24,14	3,03*Hg*					
	1852, **14**, 60.	5931	41	953	293	2206	--	7529	152	4,0	4,7	6,7	6,8	7,0
85	Calcena. Leitao, Ann. min. 1852.	38,20	—	—	5,90	25,50	—	24,30	0,80*Pb*					
	1, 107.	6006	—	—	1055	2121	—	7579	38	3,9	4,3	6,7	7,1	6,9
86	Cangas de Onis. Paillete, Rev.	34,51	—	3,26	4,59	12,75	—	28,86						
	min. 1855, 6.	5378	—	497	821	1061	—	9002		7,5	29,0	11,2	16,9	10,5
87	Corbières. Berthier, Ann. min.	34,30	0,70	6,30	1,70	25,00	1,50	25,30						
	1836, **9**, 329.	5393	60	948	304	2079	200	7891		3,5	3,7	5,9	6,9	6,5
88	Pontgibaud. Eissen b. Gonnard,	23,56	19,03	2,34	6,53	22,30	—	24,35						
	Bull. soc. min. Par. 1882, **5**, 89, 48.	3704	1763	358	1168	1855	—	7595		4,6	6,5	7,5	8,2	7,6
89	Montschonay. Grüner bei Lamy,	42,92	0,65	5,70	4,69	9,97	7,88	26,37						
	Bull. industr. min. 1869, **13**, 422.	6748	60	871	833	829	1056	8225		5,4	9,1	9,0	8,7	8,4
90	Les Ardillats. Mène, Compt. rend.	32,00	—	—	3,00	22,00	8,00	23,00	12,00*Pb*					
	1861, **51**, 463.	5031	—	—	536	1830	1066	7205	579	2,5	2,3	4,2	5,0	5,5
91	Fresney d'Oisans. Prior, Min. Soc.	45,39	—	—	1,32	28,85	—	24,48	0,11*Pb*					
	Lond. 1899, **12**, 197.	7136	—	—	236	2400	—	7635	5	3,2	3,2	6,1	6,4	6,2
92	Valgodemar. Mène, Compt. rend.	30,80	—	—	4,50	21,50	10,00	24,70	11,50*Pb*					
	1861, **52**, 1326.	4842	—	—	805	1788	1333	6768	556	2,4	2,2	4,0	4,3	5,4

93	Bourbonne-les-Bains. Daubrée, ebenda 1875, **80**, 461.	43,20	—	—	4,00	26,40	—	23,44			3,7	3,5	6,8	6,7	6,7
		6792	—	—	715	2196	—	7311							
94	Cornwall. Wittstein, Vierteljahrschr. pr. Pharm. 1855, **4**, 72.	39,18	—	—	6,99	23,66	4,40	25,64			3,4	3,6	5,8	6,3	6,4
		6160	—	—	1250	1968	586	7997							
95	Desgl. (Crinnis mine). Michell b. Collins, Min. Cornw. 1876, 45.	46,00	1,80	—	17,20	21,00	—	14,00			7,9	—	12,0	5,0	10,8
		7233	166	—	3093	1747	—	4333							
96	Desgl. (Liskeard). Reuter b. Rammelsberg, Mineralch. 1875, 105.	44,08	1,31	3,64	2,17	23,97	—	23,93			4,4	5,1	8,0	7,7	7,5
		6930	122	555	388	1994	—	7470							
97	Desgl. (Tennantit). Philipps, Qu. Journ. Sc. 1819, **7**, 95.	47,70	—	—	9,75	—	12,46	30,25			6,6	15,0	11,1	11,2	9,5
		7500	—	—	1744	—	1661	9435							
98	Desgl. (Do.). Hemming, Phil. Mag. 1831, **10**, 157.	50,00	—	—	15,00	—	12,10	23,00			8,2	—	13,1	8,9	11,2
		7862	—	—	2683	—	1613	7177							
99	Desgl. Kudernatsch, Pogg. Ann. 1836, **38**, 397.	48,94	—	—	3,57	—	19,10	27,76			3,5	3,6	6,5	6,8	6,5
		7694	—	—	638	—	2546	8659							
100	Desgl. (Tennantit). Wackernagel b. Rammelsberg, Min. Ch. 1860, 88.	48,68	—	—	3,09	—	20,53	26,88			3,2	3,2	6,0	6,4	6,2
		7654	—	—	552	—	2737	8384							
101	Desgl. Rammelsberg, ebenda.	51,62	—	—	1,95	—	19,03	26,64			3,5	3,5	6,7	6,5	6,5
		8116	—	—	331	—	2537	8300							
102	Desgl. G. vom Rath, Niederrhein. Ges. Bonn 1858, **15**, 73.	46,88	—	1,33	6,40	—	18,72	25,22			4,0	4,6	6,9	6,3	7,0
		7371	—	203	1145	—	2496	7866							
103	Desgl. Baumert bei G. vom Rath, ebenda.	52,97	—	—	2,82	—	18,06	26,34			3,9	4,0	7,3	6,8	6,9
		8328	—	—	504	—	2408	8216							
104	Foxdale. Forbes, Phil. Mag. 1867, **34**, 350.	22,62	13,57	4,65	4,80	25,85	—	27,48	1,43 *Pb*		3,8	4,6	6,0	7,9	6,8
		3557	1248	711	858	2151	—	8571	69						
105	Modum. Fearnley bei Scheerer, Pogg. Ann. 1845, **65**, 298.	42,60	—	—	9,21	—	19,01	29,18			3,9	4,5	6,6	7,2	6,9
		6698	—	—	1648	—	2535	9101							
106	Långban. Paijkull, Öfv. Ak. Stockh. 1866, 85.	30,04	10,00	6,02	1,86	28,76	—	23,32			3,4	3,9	5,8	6,1	6,4
		4723	927	920	333	2392	—	7274							
107	Gärdsjön. Svanberg, ebenda 1847, **4**, 85.	33,23	3,12	6,47	1,82	25,01	—	30,35			3,9	4,6	6,5	9,1	6,9
		5224	289	989	326	2081	—	9466							
108	Desgl. Peltzer, Ann. Chem. Pharm. 1862, **126**, 344.	33,94	3,31	6,00	0,69	26,66	—	29,78	0,49 *Ni*,	0,12 *Co*	3,6	3,9	6,1	8,4	6,6
		5336	307	947	123	2218	—	9288	83	20					
109-112	Desgl. Nilson, diese Zeitschr. **1**, 421.	37,56	6,11	3,89	1,34	26,79	—	23,49			3,7	3,9	6,6	6,6	6,7
		5905	566	595	238	2228	—	7327							
113	Falun. Sjögren, Geol. För. Förh. 1880, **5**, 82.	42,23	2,87	—	6,02	—	17,11	27,18	3,34 *Pb*,	1,41 *Sn*	4,2	5,0	6,8	7,1	7,2
		6639	266	—	1077	—	2281	8478	161	118					
114	Beresowsk. Löwe bei G. Rose, Reise 1837, **1**, 198.	40,57	0,56	5,07	2,92	21,47	2,42	26,10			4,3	5,2	7,3	7,8	7,3
		6379	52	775	522	1786	323	8472							

		Cu	*Ag*	*Zn*	*Fe*	*Sb*	*As*	*S*	incl.	I.	II.	III.	*S* gefunden	*S* berechnet
115	Chile. Smith bei Dana, Min. 1868, 102.	36,02	3,41	4,52	2,36	23,31	3,05	26,83		3,2	3,3	5,8	7,1	6,2
		5663	316	361	422	1930	406	8334						
116	Machetillo. Domeyko, Min. 1879, 229.	36,70	2,90	6,90	1,20	20,70	6,50	25,30		3,3	3,4	5,6	6,1	6,3
		5723	269	1055	215	1722	866	7891						
117	Altar, Ovalle. Field, Qu. Journ. Chem. Soc. 1851, **4**, 332.	36,72	0,07	7,26	1,23	20,28	3,91	30,35	0,03 *Au*	3,8	4,4	6,4	8,6	6,8
		5773	6	1110	220	1687	521	9466	2					
118	San Pedro Nolasco. P. del Barrio b. Domeyko, Min. 1879, 232.	34,20	0,20	—	2,00	29,10	7,90	24,30		1,7	1,7	3,3	4,4	4,2
		5377	18	—	358	2421	1053	7610						
119	Teniente. Orego b. Domeyko, Min. 1879, 229.	38,60	—	6,80	1,59	20,30	—	30,50		5,2	7,5	8,8	11,2	8,2
		6068	—	1039	284	1688	—	9448						
120	Algodon-Bai. v. Bibra, Journ. pr. Chem. 1865, **96**, 204.	36,35	0,58	—	4,29	18,00	19,30	19,66		1,8	1,6	3,2	2,9	4,8
		5715	53	—	767	1580	2573	6132						
121	Desgl. Ders. Ebenda.	38,72	0,45	—	6,33	11,64	20,05	21,14		2,3	2,1	4,0	3,6	4,8
		6088	41	—	1132	968	2673	6594						
122	Manto, Punitaqui. Domeyko, Ann. min. 1844, **6**, 183.	33,60	—	—	1,50	20,70	—	20,20	24,00 *Hg*	4,7	7,0	9,0	7,3	7,7
		5235	—	—	268	1722	—	6304	1200					
123	Lajarilla, Andacollo. Ders. Ebenda 1864, **5**, 472.	39,00	—	—	1,30	20,40	4,00	24,30	11,00 *Hg*	3,5	3,6	6,2	6,8	6,5
		6132	—	—	233	1697	533	7548	550					
124	Fortuna, Talca. Castillo b. Domeyko, Min. 1879, 238.	32,27	—	—	0,17	34,90	—	27,85	3,80 *Hg*	1,9	1,9	3,6	3,0	4,9
		5073	—	—	30	2903	—	8687	190					
125	Vallenar, Huasco. Ebenda 239.	52,89	—	—	1,19	12,83	—	18,33	3,83 *Hg*	8,5	4,6	17,0	10,7	11,5
		8316	—	—	213	1069	—	5747	192					
126	Tres Puntas. Ders. Ebenda 394.	18,00	36,90	5,20	3,70	6,90	6,20	20,70	2,40 *Hg*	6,8	17,8	11,2	8,1	9,6
		2830	3418	798	662	574	826	6457	120					
127	Oruro. Ders. Ebenda 394.	27,10	14,30	0,60	6,60	28,30	—	21,00		3,4	3,7	5,8	5,6	6,5
		4261	1325	91	1180	2354	—	6550						
128	Aullagas. Ders. Ebenda 394.	23,80	8,00	10,00	4,70	30,50	—	22,60		3,6	4,7	5,4	5,6	6,6
		3742	741	1529	839	2538	—	7049						
129	Huanchaca. Gonzalez b. Domeyko, ebenda 395.	30,10	12,43	0,15	6,59	32,98	—	16,87		3,0	3,0	5,2	4,0	6,0
		4732	1152	23	1178	2739	—	5262						
130	Desgl. Salinas, ebenda.	26,40	10,45	12,70	—	25,25	—	22,00		4,3	6,3	6,7	6,5	7,3
		4151	967	1942	—	2400	—	6862						
131	Ubina. Kröber, Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 1864, **23**, 130.	11,30	1,00	—	25,11	21,71	11,00	24,03	4,82 *Pb*, 0,04 *Ni*, 0,01 *Co*, 0,57 *Bi*	3,4	13,0	4,0	4,5	6,4
		1776	92	—	4492	1806	1467	7495	233 7 2 27					

132	Morococha. Merbach bei Breithaupt, Min. Stud. 1866, 108.	41,08	—	7,19	2,38	7,19	14,75	25,12	2,77 *Pb*	3,8	4,4	6,3	6,1	6,8
		6459	—	1099	426	598	1966	7835	133	3,6	3,9	6,1	6,5	6,6
133	Huallanca. Comstock, Am. Journ. Sci. 1879, **17**, 401.	39,09	3,86	2,14	5,46	9,06	13,49	26,74		4,0	4,6	6,7	6,0	7,0
		6146	357	327	977	753	1798	8341		3,2	3,3	5,7	5,9	6,2
134	Araqueda. Raimondi, Min. Pér. 1878, 115.	42,00	0,55	0,49	8,28	17,21	7,67	23,51		4,4	3,0	5,7	6,1	7,3
		6604	51	75	1481	1431	1023	7333		4,7	16,7	6,8	7,1	7,7
135	Jucad. Oresi b. Raimondi, ebenda 116.	43,30	—	2,00	4,00	6,12	16,78	26,05		4,0	8,0	5,6	7,2	7,0
		6808	—	306	715	509	2237	8125		5,1	18,0	8,1	7,3	8,1
136	Recuay. Raimondi, Min. Pér. 1878, 124.	14,38	10,26	6,37	10,59	25,36	1,46	22,67	8,91 *Pb*	3,6	4,0	6,1	6,5	6,6
		2261	954	974	1894	2109	195	7074	431	1,6	1,5	2,8	4,5	4,0
137	Desgl. Ders. Ebenda.	18,78	13,14	2,75	10,02	22,49	1,02	22,97	8,83 *Pb*	2,0	4,9	6,7	8,7	7,0
		2953	1217	421	1792	1871	136	7165	426	4,2	5,4	6,9	6,8	7,2
138	Desgl. Ders. Ebenda.	14,38	11,92	1,93	9,12	24,74	0,56	24,27	13,08 *Pb*	3,4	3,6	5,6	6,7	6,4
		2261	1144	295	1631	2058	75	7570	632	3,3	3,3	5,6	6,3	6,3
139	Aciosupa. Ovalle bei Domeyko, Min. 1879, 239.	37,60	—	1,11	11,11	24,00	—	23,70	0,25 *Hg*	2,2	1,8	3,5	5,8	5,2
		5912	—	169	1987	1996	—	7392	17	4,1	4,5	7,0	6,8	7,0
140	Lagueda. Fonseca, ebenda 232.	38,90	0,55	—	7,70	18,40	7,25	26,20		3,5	3,7	6,2	6,6	6,5
		6116	51	—	1377	1531	966	8107		4,2	4,8	7,2	8,2	7,2
141	Hualgayoc. Domeyko, ebenda 394.	10,80	23,95	—	3,55	37,07	0,97	23,37		3,4	3,5	5,9	7,1	6,4
		1698	2219	—	635	3084	129	7289						
142	El Purgatorio. Klaproth, Beitr. 1807, **4**, 80.	27,00	10,25	—	7,00	23,50	—	27,75	1,75 *Pb*					
		4245	949	—	1252	1955	—	8655	84					
143	Durango. Bromeis, Pogg. Ann. 1842, **55**, 117.	37,11	1,09	5,02	4,42	25,97	—	23,76	0,54 *Pb*					
		5835	101	767	791	2161	—	7411	26					
144	Soto Mine. Burton, Am. Journ. Sci. 1868, **45**, 320.	27,41	14,51	2,31	4,27	27,60	—	24,44						
		4309	1347	353	764	2295	—	7628						
145	Lake City. Genth, Am. Phil. Soc. 1885, **23**, 38.	37,68	0,60	7,15	0,64	25,51	3,22	25,97	0,10 *Mn*, 0,37 *Bi*					
		5926	55	1093	114	2122	429	8100	18 17					
146	Great Eastern Mine. Page b. Mallet, diese Zeitschr. **9**, 629.	23,20	—	7,14	1,38	34,47	—	26,88	1,19 *Pb*					
		3648	—	1091	246	2868	—	8384	57					
147	Mollie Gibson Mine. Penfield, Am. Journ. Sci. 1892, **44**, 18.	35,72	13,65	6,90	0,42	0,13	17,18	25,04	0,86 *Pb*					
		5616	1265	1055	75	11	2290	7840	41					
148	Arizona. Clarke, Am. Chem. Journ. 1880, **2**, 173.	33,53	1,80	—	0,56	24,72	—	21,67	16,23 *Pb*					
		5272	167	—	100	2056	—	6759	784					
149	Prescott. Genth, ebenda 1868, **45**, 320.	38,16	3,21	6,23	1,05	24,67	—	26,97						
		6000	297	952	188	2052	—	8416						
150	Arkansas. S. Smith, ebenda 1867, **43**, 67.	36,40	2,30	4,20	1,89	26,50	1,02	26,71						
		5723	213	642	338	2204	135	8312						

		Cu	*Ag*	*Zn*	*Fe*	*Sb*	*As*	*S*	incl.	I.	II.	III.	*S* gefunden	*S* berechnet
151	Arkansas. S. Smith, Am. Chem.	33,20	4,97	6,10	0,82	27,01	0,61	25,32						
	Journ. 1867, **43**, 67.	5220	460	936	147	2247	81	7897		3,4	3,5	5,8	6,8	6,4
152	Mac Makin Mine. Genth, ebenda	30,73	10,53	2,53	1,42	17,76	11,55	25,48						
	1853, **16**, 83.	4832	975	387	254	1477	1540	7947		2,3	2,2	4,3	5,3	5,4
153	Desgl. De Benneville bei Genth,	37,45	6,47	5,67	2,05	6,99	13,49	26,25	0,45 *Mn*					
	Min. N. C. 1891, 27.	5888	599	868	367	581	1779	8281	82	3,9	4,4	6,6	7,0	6,9
154	Eldridge Mine. Taylor bei Genth,	40,64	0,42	3,39	4,24	5,10	16,99	28,64						
	Am. Journ. Sci. 1855, **19**, 15.	6389	39	518	758	424	2265	8877		3,3	3,5	5,7	6,6	6,3
155	Newburyport. Ellen Swallow,	35,85	2,30	5,15	2,16	25,87	—	27,60						
	Proc. Bost. Soc. 1875, **17**, 465.	5637	213	787	476	2152	—	8609		3,9	4,5	6,6	8,0	6,9
156	Capelton. Harrington, Trans. Roy.	42,09	0,21	4,56	3,77	4,52	15,34	27,99	0,25 *Pb*					
	Soc. Can. 1883, **1**, 80.	6618	19	697	674	376	2065	8731	12	3,9	4,3	6,6	7,2	6,9
157	Kaslo-Slocan. Johnston bei Hoff-	22,14	11,20	6,22	0,93	28,22	0,23	21,68						
	mann, Am. J. Sci. 1895, **50**, 273.	3481	1038	951	166	2348	31	6762		3,2	3,4	5,1	5,6	6,2
158	Monzaïa, Algier. Ebelmen, Ann.	41,57	—	2,24	4,66	14,77	9,12	27,25						
	min. 1847, **11**, 47.	6536	—	342	833	1228	1216	8499		3,6	4,0	6,3	6,9	6,6
159	Bellagarda. Zecchini b. Novarese,	32,76	1,51	0,38	1,46	27,90	0,84	20,60	13,71 *Hg*					
	Boll. R. Com. Geol. It. 1902, 23.	5150	139	58	261	2321	112	6425	686	3,0	3,0	5,2	5,3	6,0
160	Silvester bei Urbeis. Ungemach,	38,15	—	5,05	3,77	17,47	6,75	25,58	1,63 *Bi*					
	Bull. Soc. franç. Min. 1906, 19.	6000	—	772	674	1453	900	7978	78	3,7	4,1	6,1	6,6	6,7
161	Desgl. Ders. Ebenda.	34,15	5,94	4,86	3,79	25,24	1,21	25,22						
		5369	550	743	678	2100	161	7866		3,9	4,5	6,5	7,0	6,9
162	Markirch. Dürr, diese Zeitschr.	42,13	—	4,40	3,48	12,44	9,74	27,00						
	47, 305.	6624	—	673	623	1034	1300	8422		3,9	4,5	6,8	7,2	6,9

3. Die Berechtigung der einzelnen Formeln.

Läßt man als Bereich für den Fall I 2,8—3,2 (Petersen) und 3,8—4,2 (Rose), für den Fall II 3,8—4,2 und für den Fall III 5,8—6,2 gelten, so entsprechen den Formeln von Petersen 18, von Rose 36, von Kenngott 29 und von Tschermak und Prior-Spencer 42 Analysen. Diese Geltungszahlen unter 156 Analysen sind nun nicht so verschieden, daß sie die Entscheidung für eine der Formeln rechtfertigen würden. Es bleibt daher noch zu untersuchen, ob durch berechtigte kritische Auswahl der Analysen ein eindeutiges Ergebnis erzielt werden kann. Als Kriterium für die Verwendbarkeit einer Sulfidanalyse zur Formelgewinnung hat von jeher der Grad der Übereinstimmung des berechneten mit dem gefundenen Schwefel gedient. Lassen wir in unserem Falle eine Analyse zur Formelberechnung noch zu, wenn sich die Verhältniszahl des gefundenen Schwefels von der des berechneten um $\pm$ 0,3 unterscheidet, so entspricht dies z. B. bei der Analyse Nr. 40 einer Schwefeldifferenz von 0,83 %, bei Nr. 144 einer solchen von 0,91 %. Außerhalb dieser weiten Grenzen fallen nicht weniger als 73 Analysen, die also für die Formelberechnung ausscheiden. Damit soll über die Richtigkeit dieser, sowie der verbleibenden 83 Analysen kein Urteil gefällt werden, weil der von der Berechnung abweichende Schwefelgehalt vielfach auf unreines Material zurückzuführen sein dürfte. Unter diesen Voraussetzungen entsprechen den Formeln von Petersen die Analysen Nr. 5, 11, 15, 54, 76, 78, 91, 100, 135, zusammen 9, von Rose Nr. 1, 7, 16, 17, 18, 25, 34, 38, 43, 47, 48, 66, 81, 84, 85, 103, 105, 113, 138, 153, 156, 161, 162, zusammen 24, von Kenngott Nr. 9, 10, 13, 14, 19, 21, 22, 23, 27, 30, 40, 59, 60, 62, 64, 69, 83, 103, 106, 109, 133, 140, 158, 160, zusammen 24 und von Tschermak und Prior-Spencer Nr. 4, 5, 7, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 22, 23, 46, 59, 60, 61, 64, 76, 80, 81, 83, 91, 94, 100, 106, 123, 133, 140, 148, 160, zusammen 29 Analysen.

Auch diese Geltungszahlen (9, 24, 24, 29 unter 82 Analysen) sind offenbar für keine der Formeln beweisend. Dagegen wird jetzt der Standpunkt Rammelsberg's begreiflich, der für seine Auffassung nicht nur die für Rose und Petersen sprechenden Analysen, sondern auch die zahlreichen Zwischenglieder heranzieht. Diese äußere Vermittelung der nun einmal bestehenden Gegensätze erscheint jedoch durch Preisgabe der über isomorphe Mischungen geltenden Anschauungen zu teuer erkauft. Die Hoffnung, daß sich nach Berechnung von 156 Fahlerzanalysen die richtige Formel gleichsam von selbst herausstellen müsse, ist also nicht in Erfüllung gegangen. Die überaus große Zahl unbrauchbarer Analysen bedeutet für den Analytiker die ernste Forderung sorgfältiger Auswahl und Prüfung der zu verwendenden Apparate und Methoden.

II. Teil. Zur Analyse der Fahlerze.

4. Das Aufschlußmittel.

Durch die mustergültigen Analysen natürlicher Sulfosalze bewies H. Rose, daß man sich des Chlors zum Aufschluß sulfidischer Erze mit großem Vorteil bedient. Das Wesentliche dieser Methode und ihr Vorzug gegenüber dem Schmelzen eines Erzes mit Soda und Salpeter oder der Auflösung in Königswasser beruht darin, daß mit diesem Aufschluß eine Trennung des Arsens und Antimons von Kupfer, Silber und Blei verbunden ist. In einigen seiner Verwendungsarten ist das Chlor durch das weniger heftig wirkende Brom ersetzt worden. Brand (Zeitschr. anal. Chem. 1887, **26**, 222) versuchte den Aufschluß sulfidischer Erze durch Brom und fand, daß derselbe die gleiche quantitative Trennung bewirke wie der Chloraufschluß, die Handhabung sogar bedeutend bequemer sei. Jannasch (Ber. d. deutsch. chem. Ges. Berlin **24**, 3746 und **25**, 124) hat dann die bei diesem Verfahren einzuhaltenden Bedingungen ausprobiert und festgestellt, daß die erwähnte Trennung genauer ist als die im Chlorstrom. Schäfer (Ztschr. anal. Chem. 1906, **45**, 145—174) gibt wieder dem Chlor den Vorzug, das niemals versage, während Brom einige einfache Sulfide, wie Kupferglanz und Zinkblende, zumal wenn sie völlig eisen-, arsen- und antimonfrei seien, nicht immer völlig aufschließe. Wenn Schäfer meint, das Chlorverfahren habe in der langen Zeit seit 1829 jedenfalls immer geleistet, was man von ihm verlangt habe, sodaß kein Grund zur Anwendung einer neuen Methode vorliege, so möchte ich ihn z. B. auf Guillemain's »Beiträge zur Kenntnis der Sulfosalze« (In.-Diss. Breslau 1898, 3) hinweisen, welcher »durch Vergleich aller mit diesem (Chlor-)verfahren ausgeführten Analysen desselben Minerals den merkwürdigen Umstand fand, daß für die einem Sulfosalze zugeschriebene Formel Blei stets zu niedrig, Antimon und Arsen stets zu hoch bestimmt waren.« Guillemain mußte, weil er hauptsächlich Bleispießglanze untersuchte, auf den Chloraufschluß ganz verzichten. Einen weiteren Beweis für die Mängel der Chlormethode bringt Schäfer selbst bei, indem er sich zu deren Behebung genötigt sieht, zwischen Substanz und Vorlage einen auf der constanten Temperatur von 300° zu erhaltenden Asbestpfropf einzuführen, der die teilweise flüchtigen Blei- und Kupferchloride vollständig zurückhalten, die Arsen-, Antimon- und Schwefelchloride dagegen quantitativ hindurchlassen soll. Zu dem von Schäfer festgestellten Vorzuge der allgemeinen Anwendbarkeit der Chlormethode sei bemerkt, daß bei völlig arsen- und antimonfreien Sulfiden dem Halogenaufschluß, der ja hauptsächlich wegen der damit erreichten Trennung von diesen Elementen angewandt wird, nur geringe Bedeutung zukommen dürfte. Ich arbeitete anfangs mit Chlor, wandte mich aber dann, von dessen unangenehmen Eigenschaften belehrt, der Brommethode zu, die mir in der Folge das, was

ich nach den Angaben von Jannasch von ihr erwartete, zuverlässige, quantitative Trennung des Kupfers und Bleis von Arsen und Antimon und eine bequeme Handhabung voll und ganz geleistet hat.

Das reinste käufliche Brom wird durch Schütteln mit Bromkaliumlösung von Chlor und durch wiederholtes Waschen mit Wasser wieder von den Kaliumhalogeniden und von Schwefelsäurespuren befreit. Die Lösungen werden mittels Kugelscheidetrichters vom Brom getrennt. Zur Trocknung läßt man das Brom mehrmals aus trockenen Scheidetrichtern bis auf geringe Reste ab und leitet dann eine halbe Stunde getrocknetes Kohlendioxyd hindurch.

5. Der Aufschlußapparat.

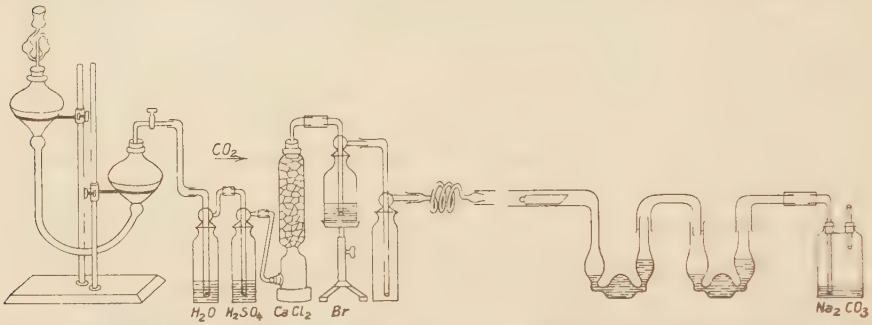
Der von H. Rose angegebene Apparat ist vielfach abgeändert worden. Insbesondere hat man die verschiedensten Vorlagen verwendet, um vollständige Absorption der Destillate mit leichter Entleerbarkeit zu vereinigen. Als wesentlicher Fortschritt ist die Anordnung zu betrachten, wonach die Substanz nicht unmittelbar in das Reactionsrohr gewogen, sondern in einem glasierten Porzellanschiffchen in ein Rohr aus schwer schmelzbarem Kaliglas gebracht wird. Große Schwierigkeiten bereitet die einwandfreie Verbindung der einzelnen Teile des Apparates. Kautschuk kann seines Schwefelgehaltes wegen nicht verwendet werden, Kork erweist sich in mehrfacher Hinsicht als unzulänglich. Einmal lassen sich mit Korken, wenn sie durchbohrt werden müssen und sich die Anwendung großer Gewalt verbietet, für Halogene völlig undurchlässige Verbindungen nach meinen Erfahrungen nicht herstellen. Ferner wird Kork, ebenso wie Kautschuk, sehr bald angegriffen und saugt sich mit dem Halogen und dem wertvollen Sublimat voll, sodaß Korkverbindungen als beständige Fehlerquellen anzusehen sind. Endlich kann man das an den Wänden des Reactionsrohres haftende Sublimat nicht bis über die nächste Korkverbindungsstelle hinaustreiben, und muß daher nach jedem Aufschluß das Reactionsrohr oberhalb des Korken abschneiden.

Versuche mit einem der seither benutzten Apparate führten mich zu einer neuen Anordnung, die alle diese Übelstände mit Sicherheit vermeidet.

Das Reactionsrohr wird mit der ersten Vorlage zusammengeschmolzen, sodaß die flüchtigen Bromide von ihrer Entstehung bis zu ihrer Absorption keinerlei Verbindungsstelle zu passieren haben. Alle übrigen Verbindungen von der Bromflasche an bis zur letzten Vorlage werden durch gute Glasschliffe hergestellt. Auf diese Weise ist jeder Verlust und jede Verunreinigung ausgeschlossen. Man kann den Aufschluß am Arbeitsplatze vornehmen, ohne die geringste Belästigung zu erfahren. Der Aufbau des Apparates ist aus der beigegebenen Zeichnung auf S. 498 ersichtlich.

Dem Kipp'schen Apparat ist ein aus zwei verstellbaren Gefäßen bestehender Kohlensäureapparat vorzuziehen, weil dieser niemals versagt.

Die Bromflasche wird hochgestellt, um ein (bei den Fahlerzen allerdings nicht erforderliches) Erwärmen zu ermöglichen. Die nächste Flasche war zur nochmaligen Trocknung des Gasstroms durch Glaswolle bestimmt. Indessen machte ich, ebenso wie Schäfer, die Erfahrung, daß Glaswolle von Halogenen angegriffen wird, sodaß ich bald auf diese Trocknung verzichtete. Die Glasspirale soll etwas Beweglichkeit in das starre System



bringen. Sie ermöglicht es z. B., nachdem der Apparat mit Bromdampf angefüllt ist, das Schiffchen in das Reactionsrohr zu bringen, ohne den Aufbau zu verrücken. Bei vorsichtigem Übertreiben des Sublimats genügen zwei Péligotrohre, um alles zu absorbieren. Überschüssiges Brom wird in eine Alkalicarbonatlösung geleitet. Als Vorlageflüssigkeit dient Wasser mit ein wenig Salzsäure, Salpetersäure und etwa 2 g Weinsäure.

6. Der Aufschluß.

Sobald der Apparat mit Bromdampf gefüllt ist und man sich überzeugt hat, daß alle Verbindungsstellen schließen, bringt man das Schiffchen mit der feingepulverten Substanz (etwa 1 g) in das Reactionsrohr. Eine Flamme hinter der Substanz verhindert ein Rückwärtsdestillieren, das bei etwaigem Versagen des Kohlensäurestromes eintreten könnte. Die Geschwindigkeit des Gasstroms ist nur so groß zu nehmen, daß er eben den Druck der Vorlagen überwindet (in der Regel etwa vier Blasen in der Secunde). Das Erz wird eine Zeitlang der Einwirkung des Broms in der Kälte überlassen. Alsdann erwärmt man gelinde mit der Flamme eines kleinen Bunsenbrenners und treibt das entstehende Sublimat langsam in die Vorlage, sodaß alles bequem absorbiert werden kann. Bei dieser niedrigen Temperatur wird das schädliche Zusammenschmelzen oder -sintern des Erzes vermieden. Wenn dann bei dieser geringen Erwärmung kein Sublimat mehr entsteht, so wird in den weitaus meisten Fällen der Aufschluß beendet sein. Man überzeugt sich davon durch größere Erwärmung mit einem Vierflammenbrenner, wobei also in der Regel kein helles Sublimat mehr entstehen soll. Andernfalls setzt man die stärkere Erwärmung fort, bis die Substanz an

einem Punkte zu schmelzen beginnt, treibt das entstehende Sublimat über und wiederholt dieses Verfahren nach Bedarf. Zusammenschmelzen der Substanz ist zu vermeiden. Es ist unnötig, erschwert später das Auflösen der im Schiffchen verbleibenden Bromide und kann bei längerem, zu starkem Erhitzen zur Verflüchtigung von Blei- und Kupferbromid führen. Daraus folgt, daß die Trennung im Bromstrome, ebenso wie jede analytische Trennungsmethode, natürlich nur dann quantitativ sein kann, wenn man die ausprobierten Bedingungen auch sorgfältig beobachtet. Bei richtigem Arbeiten ist die Beendigung des Aufschlusses mit Hilfe des Vierflammenbrenners leicht und sicher zu erkennen. Man läßt den Bromkohlensäurestrom im Gange, bis das Reactionsrohr erkaltet ist. Dann wird die Bromflasche ausgeschaltet und eine Zeitlang nur Kohlensäure durch den Apparat geleitet, um völlige Absorption des zwischen den Vorlagen befindlichen Sublimats zu verbürgen.

7. Zur Analyse der flüchtigen Bromide.

Man bringt die Vorlagenflüssigkeit quantitativ in eine Porzellanschale. Etwa an den Wänden der Vorlage haftende Partikel lösen sich in concentrierter Salzsäure. Nun verdampft man bis zur Vertreibung des Broms unter wiederholtem Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure. Die letztere verhindert eine Reduction der nichtflüchtigen Arsensäure, während bei Gegenwart von arseniger Säure starker Arsenverlust eintritt.

So waren bei der Analyse eines Arsenfahlerzes, bei welcher dieser Zusatz von Salpetersäure versäumt worden war, nach dem Abdampfen auf etwa 30 ccm Lösung nur noch 0,1036 g statt 0,1417 g Arsen vorhanden. Man bestimmt den abgeschiedenen Schwefel auf gewogenem Filter, fällt die Schwefelsäure im siedenden Filtrat durch die ungefähr berechnete Menge siedender Baryumchloridlösung und entfernt das überschüssige Baryum durch Schwefelsäure. Das Filtrat hiervon wird wiederum unter Zusatz von Salpetersäure auf etwa 30 ccm eingeengt, mit stärkstem Ammoniak übersättigt und mit Magnesiamixtur versetzt. Die Weinsäure hält Antimon und Eisen in Lösung. Der Arsenniederschlag wird filtriert, in Salzsäure aufgelöst, mit Ammoniak wieder gefällt und durch den Filtertiegel filtriert. Zum Waschen verwendet man Ammoniakwasser mit einem Zusatz von Salmiak. In bloßem Ammoniakwasser, das meist als Waschwasser empfohlen wird, löst sich, wenn das Filter so gut wie salzfrei geworden ist, eine kleine Menge des Niederschlages auf und fällt in dem angesäuerten Filtrat wieder aus. In den angesäuerten Filtraten wird das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt, durch den Goochtiegel filtriert und lediglich mit kaltem Wasser gewaschen. Die weitere Behandlung des Antimonsulfides erfolgt im Kohlensäurestrom bei 300° C. nach der Anordnung von Henz (Zeitschr. anorg. Chemie 1903, **37**, 18). Die Sulfidmethode nach Henz-

scher Anordnung ist eine der zuverlässigsten und bequemsten der analytischen Chemie überhaupt und dürfte die umständliche Tetroxydmethode Bunsen's vollständig verdrängen. So ergaben 1) 0,2031 g Sb_2O_3 0,1687 g Sb statt 0,1690 g, 2) 0,1597 g Sb_2O_3 0,1328 g Sb statt 0,1329 g, 3) 0,2744 g Sb_2O_3 0,2277 g Sb statt 0,2284 g, Resultate, die ich nach Bunsen's Methode auch nicht annähernd erzielen konnte. Im Antimonfiltrat werden geringe Mengen Eisen und Zink mit Schwefelammonium gefällt.

Ist Quecksilber und Wismut zugegen, so muß der Gang dieses Teils der Analyse geändert werden. Man kann Quecksilber in Sulfosalzen sehr leicht und sicher nachweisen, indem man das Erzpulver in einem Reagensglase erwärmt. Bei Anwesenheit von Quecksilber bildet sich über der Substanz ein schwarzer Ring, der bei geringen Mengen aber auch von den anderen Sublimaten verdeckt werden kann. In diesem Falle schüttet man die Substanz aus dem Röhrchen, löst den Beschlag in Königswasser und erkennt das Quecksilber durch die Reduction mit Zinnchlorür.

Man verzichtet hier auf die Schwefelbestimmung, vertreibt das Brom durch Einleiten von Kohlensäure und fällt durch Schwefelwasserstoff. Die Trennung der Sulfide erfolgt durch Schwefelammonium. Das auf dem Filter bleibende Schwefelwismut wird durch warme Salpetersäure, das Schwefelquecksilber durch Königswasser gelöst. Wismut und Quecksilber werden beide am sichersten als Sulfide im Filtertiegel bestimmt. In beiden Fällen befreit man die Sulfide von Verunreinigung durch Schwefel mittels Extraction im Schwefelkohlenstoffdampf nach Friedheim und Michaelis (Zeitschr. anal. Chem. 1895, **34**, 256). Das im Schwefelammonium gelöste Arsen- und Antimonsulfid wird durch Säure wieder gefällt, durch Asbest filtriert und durch Salzsäure vom S. G. 1,19 getrennt. Der Schwefel wird nach Fresenius durch besonderen Aufschluß mit Soda und Salpeter bestimmt. Da diese Schwefelbestimmung die genaueste ist und neben der Hauptanalyse ausgeführt werden kann, so empfiehlt es sich schon der Zeitersparnis halber, diese Methode überall da anzuwenden, wo genügend Material zur Verfügung steht. Jedoch ergibt die bereits beschriebene Schwefelbestimmung in der Vorlageflüssigkeit trotz der Anwesenheit von Salpetersäure ebenfalls ausreichende Resultate.

8. Zur Analyse der nichtflüchtigen Bromide.

Die im Schiffchen verbliebenen Bromide werden am besten in Salpetersalzsäure gelöst und mit Salzsäure gekocht, um das Bromsilber in Chlorsilber überzuführen. Einige Tropfen Salzsäure vom S. G. 1,19 lösen auch das mitunter am Schiffchen angebackene leicht vollständig auf. Das Chlorsilber wird von der Gangart durch warmes, verdünntes Ammoniak getrennt. Ist nur wenig Silber vorhanden, so gelingt diese Trennung ganz gut. Bei

größerem Silbergehalt löst sich der Niederschlag auch bei mehrmaligem Behandeln mit Ammoniak meist nicht vollständig auf.

Man entfernt dann das Ammoniak, gibt concentrierte Salzsäure auf das Filter und nach einiger Zeit einige Tropfen Salpetersäure. Behandelt man jetzt den Niederschlag von neuem mit Ammoniak, so geht er vollständig in Lösung. Das Filtrat von Gangart und Silberbromid wird zur Trockne verdampft, um die Salpetersäure zu vertreiben. Für eine gute Bestimmung des Bleis als Sulfat ist darauf zu achten, daß die Lösung möglichst wenig freie Säure enthalte. Man muß den Niederschlag längere Zeit im Becherglase auf dem Wasserbade absitzen lassen und das Verdampfte von Zeit zu Zeit durch Alkohol ersetzen, um einer zu starken Concentration vorzubeugen. Zur quantitativen Trennung des Kupfers vom Zink durch Schwefelwasserstoff müssen pro 100 ccm Lösung zunächst mindestens 5 ccm concentrierte Schwefelsäure vorhanden sein; wenn nichts mehr ausfällt, verdünnt man die Lösung mit dem gleichen Volum Wasser und leitet dann Schwefelwasserstoff ein, bis die Lösung völlig farblos ist. Die Trennung des Eisens von Zink usw. erfolgt am besten durch die Succinatmethode. Die Lösung muß sehr genau neutralisiert werden: freie Säure macht Bernsteinsäure frei, in welcher der Niederschlag ein wenig löslich ist, durch freies Alkali werden Spuren der übrigen Metalle mitgefällt. Man erwärmt die Eisenoxydlösung mit kleiner Flamme, weil sich der Niederschlag in der Wärme besser absetzt, und läßt die Succinatlösung aus einem Hahntrichter tropfenweise zu. Nach beendeter Fällung läßt man erkalten, decantiert mehrmals und wäscht mit kaltem Wasser. Bei Beachtung dieser Regeln liefert diese von mir ausschließlich angewandte Methode durch einmalige Fällung eine ausgezeichnete Trennung, wie einige Beispiele zeigen mögen: 1) Angewandt 0,1119 g $FeSO_4.7H_2O$ neben 0,0611 g $ZnSO_4$, 0,0258 g $MnCl_2$; gefunden 0,0227 g *Fe* statt 0,0224 g. 2) Angewandt 0,0987 g $FeSO_4.7H_2O$ neben 0,164 g $ZnSO_4$, 0,0429 $NiCl_2$, 0,0390 g $CoCl_2$; gefunden 0,0196 g statt 0,0198 g *Fe*. Eine ähnlich genaue Trennung konnte mit keiner anderen Methode erzielt werden. Für die Zink-Nickeltrennung ergab folgende Methode befriedigende Resultate. Man neutralisiert die saure Lösung möglichst genau, gibt pro 100 ccm Lösung drei Tropfen concentrierte Schwefelsäure zu und leitet vier Stunden in der Kälte Schwefelwasserstoff ein. So wurde z. B. aus 0,1181 g Zinkvitriol und 0,104 g Nickelchlorür 0,0263 statt 0,0269 g Zink erhalten.

III. Teil.

Die chemische Zusammensetzung der Fahlerze.

Das Analysenmaterial wurde mir von dem Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. C. Hintze in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt. Die Fahlerze von Kupferberg, Kapnik, Botés, Kotterbach, Hornachuelos und

Cook's Kitchen entstammen den hiesigen Sammlungen, diejenigen von Schemnitz, Müsen, Horhausen, Algier und Guanaxuato wurden durch Krantz in Bonn bezogen. Herr Geheimrat Hintze vermittelte auch freundlichst die Überlassung der Fahlerze von San Lorenzo durch den nun verstorbenen Herrn Johannes Brunner in Magdeburg, von Brixlegg und Dillenburg aus der Berliner Sammlung durch Herrn Geheimen Bergrat Professor Dr. Liebisch und aus der Greifswalder Sammlung durch Herrn Professor Dr. Milch. Ihnen allen sage ich besten Dank.

Da hier eine größere Zahl von Fahlerzen zusammen mit ihren Analysen vorliegt, so kann die Frage nach der Ursache der Strichfarbe leicht entschieden werden. Es bestätigt sich die Ansicht der Herren Prior und Spencer, daß hoher Eisengehalt den schwarzen Strich bedinge, während eisenfreies Fahlerz roten Strich zeigen würde. Der nur 0,23 % *Zn* enthaltende Tennantit mit rotbraunem Strich zeigt, daß der Zinkgehalt auf die Farbe ohne Einfluß ist.

9. Neue Analysen.

I.

Fahlerz von Horhausen, Westerwald, Rheinprovinz.

Krystalle auf derbem gelblichweißem Eisenspat, in Gesellschaft mit linsenförmigem Siderit, rotbrauner Zinkblende und Bleiglanz. Herrschend Pyramidentetraëder, untergeordnet Tetraëder gleicher Stellung. Prachtvoller Metallglanz. Strich rotbraun. Bruch muschelig. Dichte 5,079. Um den Bleiglanz sicher zu entfernen, wurde die Substanz mit Salzsäure behandelt. Angewandt wurde 0,6816 g und für die besondere Schwefelbestimmung 0,1150 g.

Cu	37,75	5935	5945	2,47	2,98
Ag	0,11	10			
Zn	6,51	995	1226	0,51	
Fe	1,10	197			
Pb	0,71	34			
Sb	28,66	2384	2409	—	1,00
Bi	0,53	25			
S	24,61	7676	—	—	3,19
	99,98			berechnet:	3,24

II.

Fahlerz von Hornachuelos, Provinz Cordoba, Spanien.

Derb, mit weißen Quarzadern durchwachsen. Metallglanz. Strich grauschwarz. Dichte 4,68. Bruch uneben bis schwachmuschelig. Für die Analysen wurden quarzfreie Stückchen ausgewählt. Angewandt wurde bei a. 0,7068 g, bei b. 0,8212 g.

	a.	b.	Mittel:				
Cu	38,97	38,93	38,95	6134	6136	2,52	3,00
Ag	0,01	0,03	0,02	2			
Zn	2,25	2,18	2,21	338	1190	0,49	
Fe	4,65	4,89	4,77	852			
Sb	27,09	26,92	27,00	2246	2433		1,00
As	1,32	1,49	1,40	187			
S	25,56	25,76	25,66	8004			3,28
			100,01			berechnet:	3,24

III.

Fahlerz von Huanchaca, Süd-Bolivia.

Das derbe Fahlerz wechselt mit Quarzlagen ab, die von zahlreichen Kiespunkten durchsetzt sind. Metallglanz. Strich grauschwarz, kaum noch mit rötlichem Stich. Bruch muschelig. Dichte 4,769. Angewandt 1,2548 g.

Cu	29,99	4715	5895	2,59	3,02
Ag	12,74	1180			
Zn	2,49	381	984	0,43	
Fe	3,29	589			
Pb	0,25	14			
Sb	26,42	2198	2275	—	1,00
As	0,58	77			
S	23,71	7396	—	—	3,25
	99,47			berechnet:	3,23

IV.

Fahlerz von Schemnitz, Ungarn.

Es stand mir eine doppelseitige Stufe zur Verfügung, deren eine Seite nur mit Fahlerzkrystallen, deren andere nur mit Pyritkrystallen besetzt ist. Herrschend stark glänzendes Tetraëder, untergeordnet rauhes, schwarzes Gegentetraëder. Strich rotbraun. Bruch uneben bis schwachmuschelig. Dichte 4,780. Angewandt 1,1440 g und für die besondere Schwefelbestimmung 0,2998 g.

Cu	37,93	5964	6006	2,48	3,00
Ag	0,45	42			
Zn	7,57	1157	1264	0,52	
Fe	0,60	107			
Sb	26,12	2173	2418	—	1,00
As	1,84	245			
S	25,21	7863	—	—	3,25
	99,72			berechnet:	3,26

V.

Fahlerz von der Grube Aurora bei Dillenburg in Nassau.

Krystalle mit Quarz, Bleiglanz, Kupferkies, Malachit. Herrschend Tetraëder, dessen Ecken durch das Rhombendodekaëder dreiflächig abgestumpft

werden. Lebhafter Metallglanz. Strich rotbraun. Bruch uneben. Dichte 4,736. Das Erz ist trotz des schönen äußeren Glanzes mit Kupferkies gemengt, sodaß es schwer hält, zur Analyse geeignete Stückchen zu gewinnen. Angewandt 0,9743 g und für die Schwefelbestimmung 0,7208 g.

Cu	38,52	6066	6073	2,47	2,98
Ag	0,08	7			
Zn	7,05	1078	1246	0,51	
Fe	0,94	168			
Sb	25,26	2101	2459	—	1,00
As	2,69	358			
S	25,22	7866	—	—	3,20
	99,76			berechnet:	3,23

VI.

Fahlerz von Kapnik, Ungarn.

Krystalle auf Quarzdruse, in Gesellschaft mit gelbbrauner Zinkblende. Habitus: Tetraëder mit untergeordnetem Rhombendodekaëder. Metallglanz. Strich rotbraun. Bruch muschelig. Dichte 4,794. Angewandt 0,5785 g und für die besondere Schwefelbestimmung 0,4944 g.

Cu	38,59	6068	6131	2,58	3,06
Ag	0,68	63			
Zn	6,16	942	1130	0,48	
Fe	1,05	188			
Sb	24,98	2078	2378	—	1,00
As	2,25	300			
S	25,35	7906	—	—	3,32
SiO_2	0,14			berechnet:	3,26
	99,20				

VII.

Fahlerz vom Berge Botés in Siebenbürgen.

Quarzstufe mit Pyrit und großen Fahlerzkrystallen, an denen ein stark glänzendes Tetraëder vorherrscht. Untergeordnet das rauhe, schwarze Gegentetraëder und ein Pyramidentetraëder derselben Stellung. Bruch muschelig. Strich rotbraun. Dichte 4,87. Angewandt bei a. 1,1289 g, bei b. 1,1664 g und für die besondere Schwefelbestimmung unter b. 0,6931 g.

	a.	b.	Mittel:				
Cu	36,10	36,11	36,10	5676	5816	2,46	3,01
Ag	1,54	1,52	1,51	140			
Zn	6,40	6,48	6,44	985	1302	0,55	
Fe	0,71	0,85	0,78	139			
Pb	2,76	2,68	2,72	131			
Mn	0,31	0,21	0,26	47			
Sb	24,09	23,90	24,00	1997	2364	—	1,00
As	2,63	2,88	2,75	367			
S	24,96	25,02	24,99	7795	—	—	3,34
SiO_2	0,50	0,15	0,32			berechnet:	3,28
			100,13				

VIII.

Altes Fahlerzvorkommen von der Schwabengrube bei Müsen im Siegerland (Vorkommen des Linnéits).

Derbes Erz, stellenweise dicht besetzt mit Kryställchen, von denen die größeren das Pyramidentetraëder und das Tetraëder gleicher Stellung erkennen lassen. Bruch uneben, Farbe lichtgrau, mitunter finden sich Löcher und graue Quarzkörnchen. Metallglanz. Strich noch deutlich rotbraun. Dichte 4,779. Angewandt 1,0060 g und für die zwei besonderen Schwefelbestimmungen 0,1988 g und 0,1948 g. Es wurden 23,95 und 23,72% Schwefel gefunden.

Cu	33,30	5234	5392	2,13	2,84
Ag	1,70	158			
Zn	5,32	813	1791	0,71	
Fe	2,66	476			
Pb	0,83	40			
Ni	2,49	424			
Hg	0,75	38			
Sb	23,44	1933	2532	—	1,00
As	4,48	599			
S	23,83	7433	—	—	2,94
SiO_2	0,26			berechnet:	3,27
	99,06				

Die Verhältniszahlen dieser Analyse weichen von denen der vorhergehenden erheblich ab. Die große Zahl der Bestandteile läßt auf mechanische Beimengungen schließen. Da fast 3% Schwefel fehlen, so scheinen nicht sulfidische Erze vorhanden zu sein; der geringe Schwermetallgehalt deutet auf Verbindungen, in denen das Verhältnis von Kupfer zu Antimon kleiner als 3 : 1 ist, und der hohe Antimon-Arsengehalt auf Arsenide oder Antimonide. Wenn man nun von vornherein 207 *NiAs* oder *NiSb* subtrahiert, so bleiben ungefähr die gewöhnlichen Fahlerzverhältnisse übrig.

Cu	5392	2,32	3,00
Zn	1584	0,68	
Sb	2325	—	1,00
S	7433	—	3,20
		berechnet:	3,34

IX.

Fahlerz von Kotterbach in der Zips, Ungarn.

Derbes Erz, das von zahlreichen Kupferkies- und Barytadern durchwachsen ist. Völlig kiesfreies Material ließ sich nicht gewinnen. Dennoch wurde das Erz analysiert, um den Quecksilbergehalt festzustellen. Farbe

dunkel, Glanz sehr schwach, Strich schwarz. Dichte 4,651. Angewandt bei a. 1,0671 g, bei b. 1,0780 g und für die besondere Schwefelbestimmung 0,2921 g.

	a.	b.	Mittel:		
Cu	40,60	40,53	40,57	6379	6382
Ag	0,04	0,02	0,03	3	
Zn	1,51	1,72	1,61	246	1132
Fe	4,55	4,51	4,53	810	
Hg	1,59	1,46	1,52	76	
Sb	20,43	20,76	20,60	1713	2389
As	5,09	5,14	5,07	676	
S	25,04	25,29	25,21	7863	
$BaSO_4$	0,72	0,77	0,75		
			99,89		

Zieht man von vornherein 174 $CuFeS_2$ ab, so bleibt:

Cu	6208	2,60	3,00
Zn	958	0,40	
Sb	2389	—	1,00
S	7515	—	3,15
		berechnet:	3,20

X.

Fahlerz vom Groß-Kogel bei Brixlegg in Tirol.

Schwarze, matte Rhombendodekaëder auf Dolomit, zusammen mit grauen Dolomitrhomboëdern und weißem Baryt. Bruch uneben. Die Substanz ist vielfach durch braune Stellen verunreinigt, die ebenso wie die schwarze Oberfläche nach Möglichkeit entfernt wurden. Auf den Bruchflächen schwacher Metallglanz. Strich schwärzlich, der rote Ton noch erkennbar. Dichte 4,738. Angewandt wurde von der mit Salzsäure behandelten Substanz bei a. 0,4014 g, bei b. 0,8315 g und für die Schwefelbestimmungen bei a. 0,1361 g, bei b. 0,1514 g.

	a.	b.	Mittel:				
Cu	40,95	40,87	40,91	6432	6453	2,56	3,05
Ag	0,27	0,19	0,23	21			
Zn	—	4,85	4,85	741	1241	0,49	
Fe	2,69	2,46	2,57	460			
Hg	—	0,80	0,80	40			
Sb	—	15,77	15,77	1312	2516	—	1,00
As	—	9,03	9,03	1204			
S	26,21	26,48	26,34	8216	—	—	3,27
			100,50			berechnet:	3,28

Damit ist auch in dem Brixlegger Fahlerzvorkommen Quecksilber nachgewiesen.

XI.

Fahlerz von Algier (Collection de A. A. Damour).

(Nach Ansicht des Herrn Geheimrat Hintze von Mouzaïa).

Derbes Erz mit einzelnen, stark glänzenden Krystallflächen, von erbsengelbem Siderit vielfach durchwachsen, wodurch sich die bröckelige Beschaffenheit des Erzes erklärt. Bruch uneben, Strich schwarz, Dichte 4,740. Das Erz wurde durch Behandlung mit Salzsäure vom Eisenspat befreit. Angewandt 0,9355 und für die besondere Schwefelbestimmung 0,1429 g.

Cu	42,35	6658	2,59	2,98	
Ag	0,09	8			
Zn	1,48	226	0,39		
Fe	4,31	771			
Sb	14,51	1207	—	1,00	
As	10,24	1365			
S	26,38	8229	—	3,20	
	99,36		berechnet:	3,18	

XII.

Fahlerz von der Grube San Lorenzo, Santiago, Chile.

Bruchstücke großer Krystalle, zuweilen mit matten, zum Teil gerieften Krystallflächen, zusammen mit derbem Kupferkies und Buntkupfererz. Viele Stücke zeigen poröse, schlackenartige Beschaffenheit und sind dann hellgrau gefärbt. Bruch uneben, bei den besten Stücken schwachmuschelig. Strich sehr dunkel rotbraun. Wenig lebhafter Metallglanz. Dichte 4,597. Angewandt bei a. 0,9433 g, bei b. 1,2398 g und für die besondere Schwefelbestimmung bei a. 0,2722 g, bei b. 0,3441 g.

	a.	b.	Mittel:				
Cu	42,11	41,99	42,05	6621	6624	2,57	3,03
Ag	0,04	0,04	0,04	3			
Zn	6,02	6,17	6,09	931	1196	0,46	
Fe	1,55	1,42	1,48	265			
Sb	11,00	10,75	10,87	904	2573	—	1,00
As	12,47	12,68	12,57	1669			
S	27,03	27,22	27,12	8478	—	—	3,29
			100,22			berechnet:	3,25

XIII.

Fahlerz von Guanajuato in Mexico.

(Collection de A. A. Damour.)

Unregelmäßig verwachsene Krystalle und stenglige Aggregate mit großen Zwischenräumen, vollständig überzogen mit grau-gelb-grüner Kies-

rinde. Das Fahlerz selbst ist vollkommen gleichartig, von ausgezeichnet muscheligem Bruch und prachtvollem Metallglanz. Strich schwarz. Dichte 4,576. Angewandt wurde bei a. 0,6560 g und für die besondere Schwefelbestimmung 0,1608 g, bei b. 0,6025 g.

	a.	b.	Mittel:				
Cu	42,15	—	42,15	6627	6748	2,58	3,07
Ag	1,38	1,24	1,31	121			
Zn	2,62	—	2,62	400	1308	0,49	
Fe	5,44	—	5,44	908			
Sb	4,81	4,51	4,66	387	2611	—	1,00
As	16,60	16,75	16,68	2224			
S	27,61	—	27,61	8611	—	—	3,29
			100,47			berechnet:	3,29

XIV.

Fahlerz (Julianit) von der Grube Friederike Juliane bei Kupferberg in Schlesien.

Schwarze traubige Anhäufungen kleiner Krystalle in Kalkspat. Strich grauschwarz, den roten Ton nur sehr schwach zeigend. Dichte 4,692. Angewandt 0,6130 g und für die besondere Schwefelbestimmung 0,1287 g. Das Material wurde der Stufe entnommen, an welcher Websky eigenhändig das Resultat seiner Analyse vermerkt hat.

Cu	48,50	7625	7646	2,82	3,00
Ag	0,23	21			
Fe	2,77	495	—	0,18	
Sb	2,44	203	2712	—	1,00
As	18,82	2509			
S	27,04	8434	—	—	3,11
Rückstand	0,44			berechnet:	3,09
	100,24				

XV.

Tennantit von Cook's Kitchen, Illogan bei Redruth in Cornwall.

Eine mit kleinen, unvollständigen, dodekaëdrischen Krystallen besetzte Schicht auf Buntkupfererz. Die Krystalle sind außen schwarz, innen lichtgrau und schwach glänzend. Bruch uneben. Dichte 4,746. Strich rotbraun. Angewandt 0,7637 g.

Cu	53,24	8371	—	3,43	3,56
Zn	0,23	35	317	0,13	
Fe	1,58	282			
As	18,29	2439	—	—	1,00
S	26,54	8278	—	—	3,39
Rückstand	0,23			berechnet:	3,34
	100,11				

Da der gefundene Schwefelgehalt mit dem berechneten übereinstimmt, wenn man das Eisen als Fe_2S_3 annimmt, so liegt nach der Art des Vorkommens die Annahme einer Vermischung der Fahlerzsubstanz mit Buntkupfererz nahe, die dadurch höchstwahrscheinlich wird, daß nach Abzug von 317 Cu_3FeS_3 in der Tat die gewöhnlichen Fahlerzverhältnisse übrig bleiben.

Cu	7420	3,04
As	2439	1,00
S	7327	3,00

In diesem Sinne lassen sich auch die bereits vorhandenen Tennantitanalysen auffassen, sodaß der Tennantit als eine seltene Fahlerzvarietät mit dreiwertigem Eisen anzusehen und von dem eigentlichen Arsenfahlerze mit nur zweiwertigem Eisen zu trennen ist.

10. Die allgemeine empirische Fahlerzformel.

Die empirischen Formeln der von mir untersuchten Fahlerze sind, wenn ich der Einfachheit halber unter *Cu* die einwertigen, unter *Zn* die zweiwertigen und unter *Sb* die dreiwertigen Elemente verstehe:

I.	$(Cu_{2,47}, Zn_{0,51})_{2,98}$	Sb $S_{3,19}$,	berechnet 3,24.
II.	$(Cu_{2,52}, Zn_{0,49})_{3,00}$	Sb $S_{3,28}$,	- 3,24.
III.	$(Cu_{2,59}, Zn_{0,43})_{3,02}$	Sb $S_{3,25}$,	- 3,23.
IV.	$(Cu_{2,48}, Zn_{0,52})_{3,00}$	Sb $S_{3,25}$,	- 3,26.
V.	$(Cu_{2,47}, Zn_{0,51})_{2,98}$	Sb $S_{3,20}$,	- 3,23.
VI.	$(Cu_{2,58}, Zn_{0,48})_{3,06}$	Sb $S_{3,32}$,	- 3,26.
VII.	$(Cu_{2,46}, Zn_{0,55})_{3,01}$	Sb $S_{3,34}$,	- 3,28.
VIII.	$(Cu_{2,13}, Zn_{0,71})_{2,84}$	Sb $S_{2,94}$,	- 3,27.
IX.	$(Cu_{2,60}, Zn_{0,40})_{3,00}$	Sb $S_{3,15}$,	- 3,20.
X.	$(Cu_{2,56}, Zn_{0,49})_{3,05}$	Sb $S_{3,27}$,	- 3,28.
XI.	$(Cu_{2,59}, Zn_{0,39})_{2,98}$	Sb $S_{3,20}$,	- 3,18.
XII.	$(Cu_{2,57}, Zn_{0,46})_{3,03}$	Sb $S_{3,29}$,	- 3,25.
XIII.	$(Cu_{2,58}, Zn_{0,49})_{3,07}$	Sb $S_{3,29}$,	- 3,29.
XIV.	$(Cu_{2,82}, Zn_{0,18})_{3,00}$	Sb $S_{3,11}$,	- 3,09.
XV.	$(Cu_{3,43}, Zn_{0,13})_{3,56}$	Sb $S_{3,39}$,	- 3,34.

Die allgemeine empirische Fahlerzformel lautet somit:

$$(\overset{I}{M}_x, \overset{II}{M}_y)_3 \overset{III}{M} S_{3+\frac{y}{2}},$$

worin

$\overset{I}{M} = Cu, Ag,$

$\overset{II}{M} = Zn, Fe, Pb, Hg, Mn, Ni,$

$\overset{III}{M} = Sb, As, Bi.$

$x + y = 3{,}00$ ist.

Die in dieser Formel symbolisierten, unmittelbaren Ergebnisse meiner Analysen sind:

I. Das Verhältnis: Kupferatome plus Zinkatome zu Antimonatomen ist constant und gleich drei.

II. Das Verhältnis: Kupferatome zu Zinkatomen ist variabel, wie folgende Zahlen zeigen: ($Zn + Fe$ usw. = 1,00).

$Cu + Ag$	3,40	4,46	4,75	4,86	4,87	5,16	5,28	5,32	5,43
Analyse Nr.	VIII	VII	IV	I	V	XIII	X	II	VI

$Cu + Ag$	5,55	5,99	6,48	6,67	15,45	26,41	
Analyse Nr.	XII	III	IX	XI	XIV	XV	

III. In den Fahlerzen liegen die gewöhnlichen Schwefelungsstufen der Metalle vor: Cu_2S, Ag_2S, ZnS, FeS, HgS, PbS, MnS, Sb_2S_3, As_2S_3, Bi_2S_3.

Der experimentelle Teil meiner Aufgabe ist mit diesen empirischen Feststellungen erledigt. Indessen pflegt man sich damit nicht zu begnügen, sondern sucht sich vorzustellen, in welchen chemischen Verbindungen die einzelnen Bestandteile der Substanz vorhanden seien. Derartige weitergehende Annahmen sind natürlich nur discutierbar, so lange sie mit der beweisbaren empirischen Formel in Einklang stehen.

11. Die specielle Fahlerzformel.

Satz II legt die Deutung nahe, daß in den Fahlerzen isomorphe Mischungen einer Kupfer- und einer Zinkverbindung vorliegen, die unter Berücksichtigung der beiden anderen Sätze folgendermaßen formuliert werden können.

Cu_3SbS_3 und $Zn_3SbS_{4,5}$, bezw. $Zn_6Sb_2S_9$.

Die Zinkverbindung entspricht also dem gleichfalls regulären Beegerit $Pb_6Bi_2S_9$. Welches ist nun aber die der Formel $Zn_6Sb_2S_9$ entsprechende Molekulargröße der Kupferverbindung? Als Kriterium dieser Frage kann der Begriff »chemische Analogie isomorpher Mischungen« dienen. Es lassen sich gegenwärtig vier Arten oder Stufen chemischer Analogie unterscheiden.

I. Die einander vertretenden »isomorphen« Atomgruppen haben gleiche Valenzensumme und enthalten die gleiche Zahl gleichwertiger Atome.

Apatit	$Ca_5P_3O_{12}F$,	Cölestin	$SrSO_4$,
Mimetesit	$Pb_5As_3O_{12}Cl$,	Anglesit	$PbSO_4$.

II. Die isomorphen Atomgruppen haben gleiche Valenzensumme und enthalten die gleiche Zahl ungleichwertiger Elemente.

Kalkspat	$CaCO_3$,	Albit	$NaAlSi_3O_8$,
Natriumsalpeter	$NaNO_3$,	Anorthit	$CaAl_2Si_2O_8$.

III. Die isomorphen Atomgruppen haben gleiche Valenzensumme und enthalten nicht die gleiche Zahl von Atomen.

Wollastonit	$Ca_3Si_3O_9$,	Scheelit	$\overset{II}{Ca}\overset{VI}{W}O_4$,
Pektolith	$Ca_2NaHSi_3O_9$,	Ammoniumjodat	$\overset{I}{(NH_4)}\overset{VII}{J}O_4$.

IV. Die isomorphen Atomgruppen haben ungleiche Valenzensumme (?), aber gleiche Zahl von Atomen.

Markasit	FeS_2,
Arsenkies	$Fe(As, S)_2$,
Löllingit	$FeAs_2$.

Die Vertretung von Schwefel durch Antimon und Arsen ist nicht sicher.

Nach dieser Charakteristik der »chemischen Analogie« ist die Fahlerzformel entsprechend der Stufe III zu schreiben wie folgt:

$$x\,Cu_9Sb_3S_9 + Zn_6Sb_2S_9,$$

mit den äquivalenten Atomgruppen (Cu_9Sb_3) und (Zn_6Sb_2), worin wiederum *Cu* durch *Ag*, *Zn* durch *Fe*, *Pb*, *Hg*, *Mn*, *Ni*, und *Sb* durch *As* und *Bi* vertreten werden kann und x bei meinen Analysen etwa von 2 bis 10 variiert und am häufigsten die Werte 3 bis 4 annimmt.

Prior und Spencer (loc. cit.) schreiben in voller Übereinstimmung mit meiner empirischen Formel $Cu_6Sb_3.Sb_2S_3$ und $Zn_6Sb_6.Sb_2S_3$, worin Cu_6S_3 mit Zn_6S_6 isomorph sein soll als »Erweiterung des Gedankens, welcher jetzt Grund zu fassen scheint, daß es in vielen Fällen die Zahl der Atome ist, ohne Rücksicht auf ihren chemischen Wert, welche beim Isomorphismus von Wichtigkeit ist, wie bei $NaAlSi_3O_8$ und $CaAl_2Si_2O_8$ und bei $CaCO_3$ und $NaNO_3$.« Nun haben wir aber schon bei Stufe II gesehen, daß gerade in diesen Beispielen der chemische Wert der Atome sehr wohl von Einfluß ist. Der Prior-Spencer'sche Gedankengang entspräche eher unserer Stufe IV, für die es sehr schwer hält, Beispiele zu finden und die stark problematisch ist. Endlich ist kein Grund ersichtlich, der dazu berechtigte, diese »Erweiterung« vorzunehmen, d. h. eine neue Stufe chemischer Analogie aufzustellen, die weder Äquivalenz noch gleiche Atomzahl aufweist.

Ich möchte an dieser Stelle vergleichsweise die chemische Zusammensetzung des rhombischen Stylotyps erwähnen, die meist fälschlicherweise

als die eines silberreichen Antimonfahlerzes angegeben wird. v. Kobell's Analyse (Ber. Akad. Wiss. München 1865, **1**, 163) ergab:

Cu	28,00	4401	5169	2,03	2,52	12,4
Ag	8,30	768				—
Fe	7,00	1252	—	0,49		3,0
Sb	30,53	2539	—	1,00	—	6,0
S	24,30	7579	—	3,00	—	18,2

Für ein Fahlerz ist also zu viel Antimon vorhanden. Vielmehr ergibt sich als Stylotypformel in ungezwungenster Weise $2(Cu, Ag)_6Sb_2S_6 + Fe_3Sb_2S_6$, wie auch allgemein angenommen wird. Aus dem Umstande, daß die Verbindung $Cu_6Sb_2S_6$ im Stylotyp isomorph mit $Fe_3Sb_2S_6$ erscheint, glaube ich schließen zu dürfen, daß sie wahrscheinlich im Fahlerz nicht auch mit $Fe_6Sb_2S_9$ isomorph sein werde, wie Prior und Spencer annehmen.

Zum Vergleich sei bemerkt, daß Liebisch (Ber. Akad. Wiss. Berlin 1910, **20**, 369) nach Niederschrift dieser Abhandlung die Silberantimonide in die reguläre Verbindung Ag_6Sb und die rhombische Ag_3Sb getrennt hat. Es dürfte wohl kaum auf Zufall beruhen, daß gerade die Valenzensumme der regulären Gruppe Zn_6Sb_2 des Fahlerzes doppelt so groß ist als die des regulären Silberantimonides Ag_6Sb, während die Valenzensumme der rhombischen Gruppe $(Cu, Ag)_6Sb_2$, die ich dem Stylotyp zugewiesen habe, doppelt so groß ist als die des rhombischen Silberantimonides Ag_3Sb.

Da man in neuerer Zeit geneigt ist, chemische Molekel und Krystallmolekel als identisch anzusehen, so darf ich hier vielleicht auf eine mögliche Beziehung zwischen Krystallbau und Formel hinweisen. Nach der Theorie der Krystallstructur sind die Elementarparallelepipede des regulären Systems der Würfel mit acht, der centrierte Würfel mit neun und der Würfel mit centrierten Flächen mit 14 Punkten. Die Ebenen maximaler Punktdichte oder Spaltungsebenen sind im Falle des Aufbaues eines Krystalls aus centrierten Würfeln die Rhombendodekaëderflächen. Die tetraëdrische Zinkblende spaltet nach dem Rhombendodekaëder, ist also aus centrierten Würfeln struiert zu denken. Sollte die gleiche Krystallform der Fahlerze auf die gleiche Structur deuten, so würde man an eine Beziehung der Formeln $S_9Sb_3Cu_9$ und $S_9Sb_2Zn_6$ zu den neun Punkten des centrierten Würfels denken können.

Ich komme nun auf die Besprechung früherer Auffassungen zurück, nachdem ich durch die in meiner empirischen Formel enthaltenen drei Sätze einen festen Standpunkt gewonnen habe. Durch Satz I wird die Annahme H. Rose's, in den Fahlerzen würde Cu_2S durch ZnS isomorph vertreten, endgültig widerlegt. Denn jeder derartige Ersatz von Cu_2 durch Zn würde das constante Verhältnis 3 : 1 stören.

Petersen's Formel $(Cu_2, Zn)_3(Sb, As)_2S_6$ ist natürlich nicht etwa mit

meiner empirischen Fahlerzformel $(\overset{\text{I}}{M}_x, \overset{\text{II}}{M}_y)_3 \overset{\text{III}}{M}S_{3+\frac{y}{2}}$, sondern mit der Stylotypformel identisch.

Tschermak's empirische Formel $Cu_{10}Zn_2Sb_4S_{13}$ stellt tatsächlich eines der häufigsten Verhältnisse dar. Jedoch fehlt es seinen Componenten an jeder chemischen Analogie und, indem er sein $Cu\mathbf{Zn}_2SbS_4$ durch $Cu\mathbf{Cu}_4AsS_4$ vertreten läßt, verstößt er gegen das constante Verhältnis 3 : 1.

Zu der Formel der Herren Prior und Spencer habe ich bereits Stellung genommen. Die Frage nach der Schreibweise der speciellen Fahlerzformel, in der ich von ihnen abweiche, kann experimentell zurzeit nicht entschieden werden. Als besonderes Verdienst von Prior und Spencer möchte ich es ansehen, daß sie sich als die ersten von der öfters erwähnten, schon als selbstverständlich geltenden Annahme Rose's über den Ersatz von Cu_2S durch ZnS, wie man sieht, mit bestem Erfolge freigemacht haben.

Lebenslauf.

Ich, Alfons Kretschmer, katholischer Religion, Sohn des Hauptlehrers em. Franz Kretschmer und seiner verstorbenen Ehefrau Anna, geb. Kleindorf, wurde am 8. November 1883 zu Preiland, Kreis Neisse, geboren. Ich besuchte die heimatliche Volksschule und das Königl. Gymnasium zu Neisse, welches ich Ostern 1904 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Hierauf widmete ich mich in Tübingen und seit October 1904 in Breslau dem Studium der Medicin, das ich Ostern 1905 mit dem der Naturwissenschaften vertauschte. Vorliegende Arbeit fertigte ich in den Jahren 1908—1910 im chemischen Laboratorium des mineralogischen Instituts an.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren und Docenten:

Baumgartner, Gürich, Hasse, Hegelmeier, Heidenhain, Herz, Hintze, Kneser, Kükenthal, Ladenburg, Lummer, Paschen, Pax, Rosanes, Rosen, Sachs, Sackur, Schaefer, Strecker, Sturm, Volz, v. Vöchting.

Allen meinen hochverehrten Lehrern, insbesondere Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Hintze, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit, sowie mannigfache Förderung verdanke, statte ich meinen herzlichsten Dank ab.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.